

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-042808

(43)Date of publication of application : 08.02.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/48

H01M 4/02

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-223641

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 25.07.2000

(72)Inventor : ITO YOSHINORI

(54) NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, METHOD OF PREPARING THE SAME, AND BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode for a lithium secondary battery, having less deterioration due to repetitive charge/discharge and high charge/ discharge capacity and high energy density.

SOLUTION: The negative electrode material for the lithium secondary battery contains a tin oxide having meso-pores of uniform diameter and shape. With the arrangement of the meso-pores, the specific surface area is larger and lithium ions are smoothly stored and released. With the diameter of the pores being smaller and having narrow and uniform distribution, the tin oxide can be filled in the negative electrode with a high density. With the pores being regularly arranged and uniformly shaped, the thickness of a tin oxide layer is controlled to be constant and the uniform and easy diffusion of lithium in the tin oxide layer is ensured.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
H01M 4/48		H01M 4/48	5H029
4/02		4/02	D 5H050
4/62		4/62	Z
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全8頁)

(21) 出願番号	特願2000-223641(P 2000-223641)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成12年7月25日(2000.7.25)	(72) 発明者	伊東 美紀 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74) 代理人	100069017 弁理士 渡辺 徳廣
		Fターム(参考)	5H029 AJ03 AJ05 AK03 AK05 AL02 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 AM16 DJ08 DJ16 EJ11 HJ06 5H050 AA07 AA08 BA17 CA02 CA08 CA09 CA11 CB02 DA09 EA21 FA15 FA17 GA11 HA06

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極材料、その製造方法及びこれを用いた電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電の繰り返しによる劣化が少なく、かつ高充放電容量・高エネルギー密度を有するリチウム二次電池用負極を提供する。

【解決手段】 均一な径と形状のメソ細孔を有する酸化スズを含むリチウム二次電池用負極材料。メソ細孔を配置することで比表面積を大きくしリチウムイオンの吸蔵、放出を円滑にすること、細孔径を小さく、かつ細孔径の分布を狭く均一にすることで負極中への酸化スズの高密度の充填を可能にすること、また細孔を規則性を保持して配置し形状を均一にすることで酸化スズ層の厚みを一定に制御し酸化スズ層内部でのリチウムの拡散を均一かつ容易にする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 均一な径と形状のメソ細孔を有する酸化スズを含むことを特徴とするリチウム二次電池用負極材料。

【請求項2】 均一な径と形状を有し、細孔内に界面活性剤の集合体を保持したメソ細孔を有する酸化スズを含むことを特徴とするリチウム二次電池用負極材料。

【請求項3】 前記酸化スズが粉末状であることを特徴とする請求項1又は2に記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項4】 前記酸化スズが膜状であることを特徴とする請求項1又は2に記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれかに記載の酸化スズを含む負極材料を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項6】 リチウム二次電池用負極材料の酸化スズの製造方法において、溶媒にスズ系化合物と界面活性剤を溶解する工程、溶媒中に含まれるスズ系化合物の加水分解反応及び縮合反応を行う工程を具えたことを特徴とするリチウム二次電池用負極材料の酸化スズの製造方法。

【請求項7】 リチウム二次電池用負極材料の酸化スズの製造方法において、溶媒にスズ系化合物と界面活性剤を溶解する工程、溶媒中に含まれるスズ系化合物の加水分解反応及び縮合反応を行う工程、該界面活性剤を除去する工程を具えたことを特徴とするリチウム二次電池用負極材料の酸化スズの製造方法。

【請求項8】 前記溶媒がアルコールであることを特徴とする請求項6又は7に記載のリチウム二次電池用負極材料の酸化スズの製造方法。

【請求項9】 前記スズ系化合物がスズの塩化物であることを特徴とする請求項6乃至8のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極材料の酸化スズの製造方法。

【請求項10】 前記スズ系化合物がスズのアルコキシドであることを特徴とする請求項6乃至8のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極材料の酸化スズの製造方法。

【請求項11】 請求項6乃至8のいずれかに記載の方法により製造される酸化スズを含む負極材料を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、サイクル寿命に優れるとともに、高エネルギー密度を有するリチウム二次電池用負極材料及びその製造方法とこれを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、携帯電話、ノート型パソコン、デジタルカメラ等携帯用小型機器が急速に普及し、電子機

器のさらなる小型軽量化、薄型化への要望が非常に高まっている。これに伴い、高容量で小型、軽量の電池への期待も大きい。

【0003】 これらの特性を満足するものとして、現在リチウム二次電池が実用化されている。当初、リチウム二次電池は負極に金属リチウムを用いていたが、高エネルギー密度を有する負極が得られる反面、充電時にリチウムがデンドライトと呼ばれる折出形態をとりやすいという欠点があった。

10 【0004】 このデンドライトは樹枝状の結晶であり、一旦形成されると急速に成長するため、セパレータを貫通し正極と短絡して電池のサイクル寿命を著しく短くする。また、上記デンドライトと正極との短絡により発火が起きる場合もあり安全性に問題があった。さらに、このデンドライトが途中で切れ、活性を喪失すると負極の容量が低下するという問題があった。このため、負極材料として、金属リチウムにかえてカーボン系の材料を用いることによりリチウム二次電池は製品化された。

20 【0005】 このカーボン系材料は、黒鉛構造、即ち炭素原子が形成する六角形網目構造を有する層が積み重なった結晶構造を有するものである。このカーボン材で負極を構成すると、充電時にリチウムイオンがこれらの層の間を通過して内部に挿入されていくため、電極面でデンドライトが発生することは少ない。

【0006】 また、さらにリチウム二次電池の新しい負極材料として、リチウムが格子間に可逆的に侵入・脱離するような物質の探索が行われており、Li<sub>x</sub>A (AはSn、Si、Mn、Al等) で表されるリチウム合金が検討されている。例えばリチウム-アルミニウムなどのリチウム合金を用いる方法として、特開平5-47381号公報、特開平5-190171号公報などが開示されている。

【0007】 このような材料の他に最近では酸化錫系材料が高い充放電容量を有する材料として注目されている。SnO<sub>2</sub>がLiイオンを可逆的に挿入できるとは、SnO<sub>2</sub>をエレクトロクロミックの電極に用いる例として既に報告されており ("J. Electrochem. Soc.", Vol. 140, No. 5, L81頁)、特開平7-122744号公報、特開平10-233211号公報には酸化錫をリチウム二次電池負極に用いた提案がなされている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、カーボン系材料の理論容量は372mAh/gであり、金属リチウムの容量密度3850mAh/gに対して低く、リチウム二次電池本来の特徴である高エネルギー密度を十分に達成していない。

【0009】 また、リチウムと合金化する物質の負極への利用にはサイクル性に問題がある。充放電を繰り返すうちに負極が膨張、収縮を繰り返し、クラック等を生じ

充分な集電性を維持できなくなるのである。例えば、従来よりSnは、リチウムをドープ、脱ドープできる物質として知られており、理論容量も $790\text{mAh/g}$ という高い値を有している。("J. Electrochem. Soc." Vol. 128, No. 4, 725頁)しかし、板状のSnにリチウムをドープすると大きな体積膨張を伴うことからサイクル性の良い電池を作製することは困難であった。

【0010】これは、度重なるサイクルにより体積変化を繰り返したSnが、基板となる板状のSnからリチウムを含んだまま遊離し、充放電に関与しなくなるためと考えられている。酸化スズについては特開平7-122274号公報においては、 $400\sim600\text{mAh/g}$ といた高い放電容量が見出され、さらに特開平10-233211号公報では酸化スズ系材料の改良として比表面積や細孔構造等の微構造が充放電容量に影響することが記載されている。

【0011】例えば、比表面積を大きくすることで、リチウムイオンを含む電解液との接触面積が大きくなり、酸化スズ表面でのリチウムイオンを酸化スズ内部へ取り込む速度、あるいはリチウムを酸化スズ内部から放出する速度が単位重量あたりで増大すると記載されている。

【0012】しかし、特開平10-233211号公報では比表面積が $150\text{m}^2/\text{g}$ より大きい酸化スズではリチウム二次電池の負極中に酸化スズを高密度に充填することが困難であり、そのため一定の体積の電池に充填可能な酸化スズの重量が低下してしまい、電池としての充放電容量が低下する場合があるとの記述がある。

【0013】これは、特開平10-233211号公報で提案された酸化スズの細孔半径の分布が $0.05\sim25\text{nm}$ と幅広く、また、細孔容積が $0.1\sim0.5\text{cm}^3/\text{g}$ と大きいことから、実際は細孔径が分布内でも大きいサイズのものが多く無駄な空間が大きくなってしまっているためと思われる。

【0014】つまり、単位重量あたりの充放電容量が確保できても、実際は単位体積あたりの放電容量が小さく、電池の小型化にはつながらない。小型、軽量電池の負極として充放電容量を向上させるには、小さく、均一な半径を持った細孔が配置される必要がある。また、このように細孔半径の分布が広いということは、その周囲の酸化スズ層の厚みの分布も広いと予想される。

【0015】充電においては、取り込まれたリチウムが非晶質、もしくは晶質の構造中に拡散し安定サイトを占有する。また、放電においては安定サイトから放出され表面まで拡散しなければならぬ。酸化スズ層が厚い場合はこの拡散が律速になり、リチウムの吸蔵、放出量が制限されると考えられ、安定した充放電を阻害するばかりか不可逆容量の増大にもつながり、サイクル性劣化の原因ともなる。

【0016】また、酸化スズ層が薄すぎると、相対的に

細孔が占める容積の割合が大きくなり、無駄な空間を増やすことで単位体積あたりの充放電容量を減らすことになってしまう。また、特開平10-233211号公報で提案された酸化スズの形状は粉末状のみである。粉末形状の材料を負極とする際には結着剤が必要であり、また、粒子間の隙間が存在することで結果的に単位重量及び、単位体積あたりの充放電容量を低下させる。

【0017】つまり、適切な半径をもった細孔を均一な形状で規則性を持って配置し、無駄な空間は減らし、さらに酸化スズ層の厚みも均一にすることが、よりリチウムの吸蔵、放出を円滑にし、電池の重量あたり、及び体積あたりのエネルギー密度の向上につながるものである。

【0018】本発明は上記問題を鑑みながらなされたものであり、充放電の繰り返しによる劣化が少なく、かつ高充放電容量・高エネルギー密度を有するリチウム二次電池用負極を提供することにある。また、本発明の他の目的は、サイクル寿命に優れるとともに、高起電力、高充放電容量、高エネルギー密度を有するリチウム二次電池を提供することにある。

【0019】【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、リチウム二次電池用負極材料において、均一な径と形状のメソ細孔を有する酸化スズを含むことを特徴とする。

【0020】また、リチウム二次電池用負極材料において均一な径と形状を有し、細孔内に界面活性剤の集合体を保持したメソ細孔を有する酸化スズを含むことを特徴とする。

【0021】また、前記酸化スズが粉末状であることを特徴とする。また、前記酸化スズが膜状であることを特徴とする。また、リチウム二次電池において、上記酸化スズを含む負極材料を用いたことを特徴とする。

【0022】また、リチウム二次電池用負極材料の酸化スズの製造方法において、溶媒にスズ系化合物と界面活性剤を溶解する工程、溶媒中に含まれるスズ系化合物の加水分解反応及び縮合反応を行う工程を具えたことを特徴とする。

【0023】また、リチウム二次電池用負極材料の酸化スズの製造方法において、溶媒に含まれるスズ系化合物の加水分解反応及び縮合反応を行う工程、該界面活性剤を除去する工程を具えたことを特徴とする。

【0024】また、前記溶媒がアルコールであることを特徴とする。また、前記スズ系化合物がスズの塩化物であることを特徴とする。また、前記スズ系化合物がスズのアルコキシドであることを特徴とする。

【0025】また、リチウム二次電池において、上記酸化スズを含む負極材料を用いたことを特徴とする。また、リチウム二次電池において、上記製造方法によって製造される酸化スズを含む負極材料を用いたことを特徴

とする。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明によるリチウム電池用負極材料は、メソ細孔を有する酸化スズを含み、該細孔が均一な径と形状を有することを特徴とする。

【0027】これは細孔を配置することで比表面積を大きくしリチウムイオンの吸蔵、放出を円滑にすること、細孔径を小さく、かつ、細孔径の分布を狭く均一にすることで負極中への酸化スズの高密度の充填を可能にすること、また、細孔を規則性を持って配置し形状を均一にすることで酸化スズ層の厚みを一定に制御し酸化スズ層内部でのリチウムの拡散を均一かつ容易にすることを目的とした発明である。

【0028】よって、比表面積を大きくし、かつ電池負極中への酸化スズの高密度の充填を可能にするためには、リチウムイオンの移動が十分可能な範囲内であれば、細孔径は小さい方が好ましい。よって、いわゆるメソ構造（細孔径2〜50nm）をもった酸化スズが適している。さらに本発明では、酸化スズの細孔径の分布を小さくし、形状を均一にすることを、以下のように界面活性剤の集合体を鋳型として用いることで可能とした。

【0029】溶媒中にスズ系化合物と界面活性剤を溶解させると、界面活性剤の集合体が鋳型となりその周囲でスズ系化合物の自己組織化が起こる。その後空気中の水分で加水分解が起こり、酸化スズメソ構造体となる。通常、リチウム電池用負極に対して繰り返し充放電を行うと、負極材料が膨張収縮を繰り返り、クラックを生じる等変形してしまう場合がある。

【0030】しかし、該酸化スズメソ構造体をリチウム電池用負極に用いる場合は、高容量化が実現するだけでなく、界面活性剤が細孔内部から細孔構造を支持するため、充放電による酸化スズの膨張収縮に強く、サイクル特性の向上につながる。

【0031】さらに、この生成物から界面活性剤を除去すると、メソポーラス酸化スズとなる。界面活性剤の除去は、焼成、溶剤による抽出、超臨界状態の流体による抽出等の方法を用いればよい。焼成は温度、時間を制御することでメソ構造を維持したまま容易に界面活性剤を除去することが可能である。

【0032】また、熱処理に弱い基板上にメソポーラス酸化スズを形成したい場合は、溶剤抽出を行えばよい。例えば集電体となるCu板上にメソポーラス酸化スズを形成したい場合は、金属に対して影響を及ぼさない溶剤で抽出を行えば、集電体を変質させることなく界面活性剤をほぼ除去することが可能である。また、超臨界状態の流体を用いた抽出では、低温抽出可能であり、かつ乾燥時に発生する応力を0にすることができるため、メソ構造を全く破壊することなくメソポーラス酸化スズを得ることが出来る。これ以外の方法でもであってもメソ細孔構造を破壊することなく界面活性剤を除去できる方法で

あれば用いることが可能である。

【0033】リチウム二次電池においては、リチウムイオンが電解液中を拡散して酸化スズの表面に到達する過程を円滑に行うことが電池の大電流対応、及び急速充放電にとってひとつの課題である。界面活性剤を除去した場合は細孔内への電解液の浸透及びリチウムイオンの拡散が容易になり、電池性能の向上につながる。細孔の径は界面活性剤の構造、分子長によって決まるため、細孔半径の分布を狭くすることが可能となる。

【0034】また、界面活性剤の濃度、反応温度、反応時間、塗布条件、乾燥条件等を制御することで、細孔配置に規則性を持たせることが出来る。すなわち、酸化スズ層の厚みを均一にすることも可能となる。スズ系化合物としては例えば塩化第一スズ、塩化第二スズ等のスズの塩化物やスズイソプロポキシド、スズエトキシド等スズのアルコキシドが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0035】溶媒としてはメタノール、エタノール等のアルコールが適しているが常温で液体でありスズ化合物を溶解可能ならこれに限るものではない。界面活性剤は細孔を形成するばかりでなく、その形状により細孔径、及び、形状を決定することが出来る。

【0036】例えばポリオキシエチレン（10）ドデシルエーテル<C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>（CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O）<sub>10</sub>OH>、ポリオキシエチレン（10）テトラデシルエーテル<C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>（CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O）<sub>10</sub>OH>、ポリオキシエチレン（10）ヘキサデシルエーテル<C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>（CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O）<sub>10</sub>OH>をたとえばアルキル鎖長の減少とともに細孔径を減少させることが可能である。

【0037】また、HO（CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O）<sub>3</sub>（CH<sub>2</sub>CH（CH<sub>3</sub>）O）<sub>3</sub>（CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O）<sub>3</sub>Hのようなトリブロックポリマーを用いれば大きな細孔を形成することも可能である。

【0038】また、酸化スズの形状は粉末状でも膜状でも形成可能である。粉末状の場合は容器中で反応溶液を加水分解、乾燥して酸化スズメソ構造体を作成した後、もしくはその後界面活性剤を除去してメソポーラス酸化スズを形成した後に、所望の粒径に粉砕すればメソ構造を維持したまま容易に粉末状となる。

【0039】一般的に行われている負極作成方法を用いる場合は粉末状の酸化スズを用いればよく、大量生産性に優れ、また、従来の電池製造システムを利用することが可能である。

【0040】即ち、粉末材料をCu、Al、Ni、Ag等の集電体上に付着させて電極負極を作成する場合、より具体的には、集電体上に圧着する方法、あるいは粉末材料をペースト状にして集電体上に塗布しポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン等の結着剤で固める方法等を用いる場合に適用できる。

【0041】また、本発明による酸化スズの形成方法を用いれば膜状の酸化スズを形成することも可能である。例えば、スズ系化合物と界面活性剤を溶解した反応溶液を基板上に塗布し、基板上で加水分解、乾燥を行えば、基板上に酸化スズメソ構造膜が形成される。さらに該酸化スズメソ構造膜に対して焼成、溶媒抽出、超臨界状態の流体による抽出等の処理を行うことによって界面活性剤を除去すれば、基板上に酸化スズメソポーラス膜を形成することが可能である。

【0042】基板はガラスが適しているが、電池構成の際に集電体となるもの、例えばCu、Al、Ni、Ag等の箔を基板として直接集電体上に酸化スズを形成することも可能である。塗布方法もディップコート、スプレーコート、スピコート等既存の方法で構わない。

【0043】膜状の場合は負極作成の際の結着剤が不要になり、また粒子間の無駄な隙間がなくなるため電池としての単位重量及び単位体積あたりの充放電容量の向上に有効である。

【0044】次に本発明による負極材料を用いた二次電池について述べる。本発明によるリチウム二次電池は、正極、負極、電解質、及びセパレータという一般的に用いられている構成を適用して構わない。尚、本発明のリチウム二次電池に使用する電解質としては、塩類を有機溶媒に溶解させた電解液や固体電解質が使用できる。

【0045】この塩類としては $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 等が挙げられる。

【0046】また有機溶媒として例示するならばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、アブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルホルラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル等である。

【0047】この電解液は、通常、多孔性ポリマーやガラスフィルタのようなセパレータに含浸あるいは充填させて使用される。電解質が固体電解質の場合、上記塩類がポリエチレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール等やこれらの誘導体、混合物、複合体等に混合されて使用される。また、この固体電解質は、負極と正極とのセパレータも兼ねる。

【0048】一方、本発明のリチウム二次電池の正極を構成する正極材としては、通常リチウム二次電池の正極に使用される正極材が使用でき、例えばリチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物 ( $\text{LiNi}$

$\text{O}_2$ )、二硫化チタン、二酸化マンガン、スピネル型リチウムマンガン酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、五酸化バナジウムおよび三酸化モリブデンなどの種々のものを用いることができる。

【0049】なお、上記正極材には、必要に応じてアセチレンブラック、ケッチェンブラック、グラファイト等の導電材料が、またポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン等の結着剤が配合される。

【0050】上記正極材に導電材料および結着剤を配合して得られる正極合剤はステンレス鋼製網などの集電体を芯材として加圧成形して成形体にするか、あるいは上記正極合剤に溶媒を加えてペースト状にし、それをたとえば金属箔 (たとえば、Al、Ti、Ptなど) からなる集電体上に塗布し、乾燥する工程を経て正極は作製される。

【0051】ただし、正極の作製方法は上記例示のものに限定されることはない。さらに、電池の構成には集電体、絶縁板等の他の構成部品があるが、特に限定されるものではない。要するに角型、ペーパー型、積層型、円筒型、コイン型など、種々の形状に応じて選定すればよい。

【0052】

【実施例】以下に、好適な実施例を用いて本発明を詳述するが、本発明の趣旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0053】(負極の評価) 本発明による酸化スズの、電池負極材料としての特性は以下のように行った。図1は、本発明による負極の特性を検討した簡易型電池セルを示す図である。セルはデフロン (登録商標) 製であり、作用極ケースおよび対極ケースはそれぞれSUS製で集電体から導通をとれる構造である。

【0054】作用極には実施例において作製した負極を用い、対極には金属リチウムを用いた。これに塩類として $\text{LiBF}_4$  (濃度1mol/l) を、有機溶媒として体積比が1:1のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒を用い、セパレータに含浸させて使用した。

【0055】上記の簡易型電池セルは本発明による負極の充放電性能を評価するために構成したものであり、金属リチウムが放電する方向に電流を通じると、リチウムの溶解とともに本発明の負極にはリチウムイオンが吸蔵されて充電される。また本発明の負極が放電する方向に電流を通じた場合には負極からリチウムイオンが放出されて金属リチウムの表面上にリチウムが析出する。

【0056】このセル内は電気容量的に金属リチウムが大過剰の状態で構成されており、充電時と放電時の金属リチウムの電位は各々ほぼ一定値を示すので、実質的には簡易型電池セルの特性から本実施例の負極の特性を評価できる。

【0057】そこで、充放電装置（北斗電工製）を用いて、上記簡易型電池セルの充放電サイクル試験を行い、負極の特性について評価した。充放電サイクル試験は $1\text{ m A / cm}^2$ の定電流で、リチウム極に対して $0 \sim 2.0\text{ V}$ の範囲で行った。なお、以下に示す放電容量は、初回充電時の放電容量を示す。

【0058】また、サイクル性能の評価には、充放電サイクル試験を10回繰り返して、1回目の放電容量に対する10回目の放電容量の維持率（ $(10\text{ 回目の放電容量} / 1\text{ 回目の放電容量}) \times 100 (\%)$ ）を測定した。

【0059】実施例1（負極の作製）

エタノール10gにポリオキシエチレン（10）ドデシルエーテル1.0gを溶解し、無水塩化第二スズ2.6gを添加し、30分間攪拌して反応溶液とした。なお、ここまでの操作は窒素雰囲気下で行った。その後、大気中に反応溶液を取り出し、40℃で3日間保持することで、加水分解及び乾燥を行った。

【0060】乾燥後の試料についてX線回折試験を行ったところ、面間隔5.07nmに回折ピークが観測された。また、透過電子顕微鏡観察からも試料全体に渡って均一な径と形状が観察され、細孔が規則性を持って配置した酸化スズメソ構造体が形成されていることが確認された。

【0061】こうして得られた酸化スズメソ構造体の80wt%に対し、導電助剤としてアセチレンブラックを10wt%、結着材としてポリフッ化ビニリデン10wt%を混合して負極合剤を調製した。

【0062】この合剤を適量のN-メチルピロリドンに溶解させてCu板からなる集電体の上に塗布成型し、110℃で減圧乾燥した後、φ10mmの円板状に打ち抜いて負極とした。この負極について、前記簡易型電池セルを用いて充放電サイクル試験を行ったところ、放電容量は $7.2\text{ m A h / g}$ であった。また、放電容量の維持率を測定したところ95%という高い値が得られた。

【0063】実施例2（負極の作製）

実施例1と同様な方法で作成した酸化スズメソ構造体を石英基板上に取り出し、電気炉を用いて350℃で5時間焼成を行いポリオキシエチレン（10）ドデシルエーテルを除去した。この界面活性剤除去後の試料について透過電子顕微鏡観察を行ったところ、試料全体に渡って均一な径と形状が観察され、細孔が規則性を持って配列した構造は維持され、メソポーラス酸化スズが形成されたことが確認された。

【0064】こうして得られたメソポーラス酸化スズの80wt%に対し、導電助剤としてアセチレンブラックを10wt%、結着材としてポリフッ化ビニリデン10wt%を混合して負極合剤を調製した。

【0065】この合剤を適量のN-メチルピロリドンに溶解させてCu板からなる集電体の上に塗布成型し、110℃で減圧乾燥した後、φ10mmの円板状に打ち抜

いて負極とした。この負極について前記簡易型電池セルを用いて充放電サイクル試験を行ったところ、放電容量は $7.34\text{ m A h / g}$ であった。また、放電容量の維持率は87%であった。

【0066】実施例3（負極の作製）

実施例1と同様な方法で調整した反応溶液を大気中に取り出し、Cu基板上にスピンコート法で反応溶液を塗布した。さらに反応溶液の塗布された基板を40℃の乾燥器に17時間放置することで、加水分解及び乾燥を行い、Cu上に膜を形成した。

【0067】このCu上の膜に対してX線回折試験を行ったところ、面間隔5.32nmに回折ピークが観測され、細孔が規則性を持って配置したメソ構造酸化スズが形成されていることが確認された。さらに乾燥後のCu基板をエタノール中に浸漬し、70℃、10時間の抽出を2回繰り返すことでポリオキシエチレン（10）ドデシルエーテルを除去した。

【0068】この界面活性剤除去後の試料について透過電子顕微鏡観察を行ったところ、試料全体に渡って均一な径と形状が観察され、細孔が規則性を持って配列した構造は維持されメソポーラス酸化スズが形成されたことが確認された。

【0069】このメソポーラス酸化スズが表面に形成されたCu板をφ10mmに打ち抜き、負極とした。この負極について前記簡易型電池セルを用いて充放電サイクル試験を行ったところ、放電容量は $7.37\text{ m A h / g}$ であった。また、放電容量の維持率は90%であった。

【0070】実施例4（負極の作製）

エタノール10gにトリブロックコポリマー $\text{H O (CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{ (CH}_2\text{CH (CH}_3\text{) O)}_m\text{ (CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_p\text{ H}$ （ $\text{H} = 1.0\text{ g}$ ）を溶解し、スズイソプロポキシド3.6gを添加し、30分間攪拌して反応溶液とした。その後、Cu基板上にディップコート法で反応溶液を塗布した。さらに、反応溶液の塗布された基板を40℃の乾燥器に17時間放置することで、加水分解及び乾燥を行い、Cu上に膜を形成した。

【0071】このCu上の膜に対してX線回折試験を行ったところ、面間隔12.3nmに回折ピークが観測され、細孔が規則性を持って配置したメソ構造酸化スズが形成されていることが確認された。このメソ構造体薄膜をエタノール中に浸漬し、エタノール中に界面活性剤を溶出させた。その後、薄膜試料に対して酸化炭素を流体として用いて31℃、72.8気圧の超臨界条件下で有機物の抽出を行った。

【0072】赤外吸収スペクトル等の分析により、超臨界条件下で乾燥させた後のメソポーラス酸化スズ中には有機物はほとんど残存しておらず、ほぼ完全に界面活性剤を除去することができたことが確認された。

【0073】この界面活性剤除去後の試料について透過電子顕微鏡観察を行ったところ、試料全体に渡って均一

な径と形状が観察され、細孔が規則性を持って配列した構造は維持され、メソポーラス酸化スズが形成されたことが確認された。

【0074】このメソポーラス酸化スズが表面に形成されたCu板をφ10mmに打ち抜き、負極とした。この負極を用いて前記簡易型電池セルを用いて充放電サイクル試験を行ったところ、放電容量は735mAh/gであった。また、放電容量の維持率は90%であった。

【0075】比較例1（負極の作製）市販の酸化スズの80wt%に対し、導電剤としてアセチレンブラックを10wt%、結着材としてポリフッ化ビニリデン10wt%を混合して負極合剤を調製した。この合剤を適量のN-メチルピロリドンに溶解させてCu板からなる集電体の上に塗布成型し、110℃で減圧乾燥した後、φ10mmの円板状に打ち抜いて負極とした。

【0076】この負極を用いて前記簡易型電池セルを用いて充放電サイクル試験を行ったところ、放電容量は39mAh/gであった。また、放電容量の維持率は60%であった。

【0077】実施例5（電池の作製）図2は本実施例で作製したコイン型電池の断面図である。実施例3と同様な方法で作製したメソポーラス酸化スズ膜を負極材料とし、Cu板を負極集電体とした。次に、正極であるが、LiCoO<sub>2</sub>粉末94wt%に対して、結着材としてポリフッ化ビニリデン1wt%、アセチレンブラック5wt%を混合、シート状に形成した後、円板状に打ち抜き正極とした。

【0078】電解液は塩類としてLiBF<sub>4</sub>（濃度1mol/l）を、有機溶媒として体積比が1:1のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒をセパレータに含浸させて用いた。セパレータにはポリプロピレン多孔膜を用いた。

【0079】充電は定電流1mAで電圧4.0Vまで行い、放電は2.7Vまで1mAの定電流で行った。この

結果、二次電池の形態でも実施例1、2、3、4と同様に良好な負極特性は発揮され、高容量かつサイクル性の良い二次電池を得ることが出来た。

【0080】

【発明の効果】本発明によれば、充放電の繰り返しによる劣化が少なく、かつ高充放電容量・高エネルギー密度を有するリチウム二次電池用負極を提供できる。また、本発明による負極を用いてリチウム二次電池を作製することで、高サイクル寿命、高充放電容量、高エネルギー密度を有するリチウム二次電池を提供することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

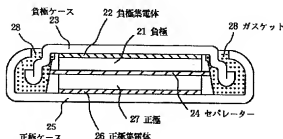
【図1】本発明の評価に用いた簡易型電池セルを示す模式図である。

【図2】本発明の実施例5のコイン型電池を示す断面図である。

【符号の説明】

- 11 集電体
- 12 作用極
- 13 セパレータ
- 14 対極
- 15 作用極ケース
- 16 セル
- 17 リング
- 18 対極ケース
- 19 導線
- 21 負極
- 22 負極集電体
- 23 負極ケース
- 24 セパレータ
- 25 正極ケース
- 26 正極集電体
- 27 正極
- 28 ガasket

【図2】



【図1】

